

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 628 541 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 94108216.6

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C07C 267/00, C07C 275/40,  
C07C 271/20**

(22) Anmeldetag: 28.05.94

(30) Priorität: 08.06.93 DE 4318979

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
14.12.94 Patentblatt 94/50(94) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL PT(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**D-67063 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder: **Pohl, Siegmund**  
**Jahnstrasse 33**  
**D-67069 Ludwigshafen (DE)**  
Erfinder: **Lehrich, Friedhelm, Dr.**  
**Stoltingstrasse 10**  
**D-49448 Lemförde (DE)**  
Erfinder: **Genz, Manfred, Dr.**  
**Eidechsenrain 2**  
**D-49401 Damme (DE)**  
Erfinder: **Bruchmann, Bernd, Dr.**  
**Giselherstrasse 79**  
**D-67069 Ludwigshafen (DE)**  
Erfinder: **Tesch, Helmut, Dr.**  
**Im Schlittweg 9**  
**D-67127 Roedersheim-Gronau (DE)**  
Erfinder: **Minges, Roland, Dr.**  
**Auf der Setz 23**  
**D-67269 Gruenstadt (DE)**  
Erfinder: **Streu, Joachim, Dr.**  
**Uddinger Strasse 8**  
**D-85221 Dachau (DE)**

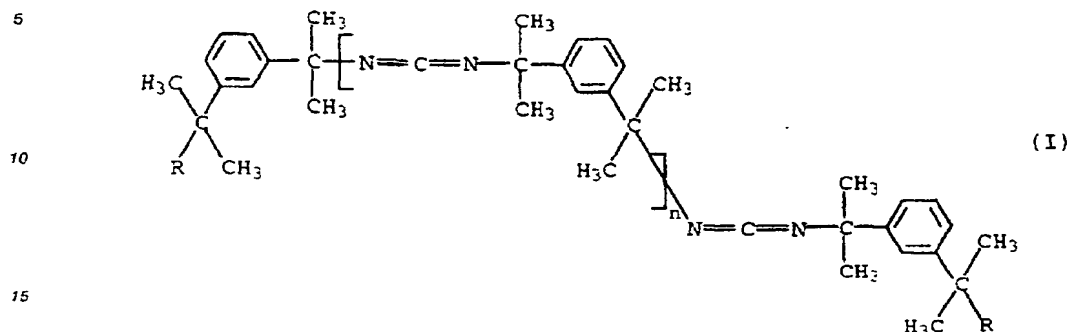
(54) **Carbodiimide und/oder oligomere Polycarbodiimide auf Basis von  
1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanatoethyl)-benzol, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre  
Verwendung als Hydrolysestabilisator.**

(57) Gegenstände der Erfindung sind neue Carbodiimide und/oder oligomere Polycarbodiimide mit endständigen Isocyanat-, Urethan- und/oder Harnstoffgruppen, erhältlich z.B. durch Kondensation unter Kohlendioxidabspaltung von 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanatoethyl)-benzol und danach gegebenenfalls teilweiser oder vollständiger Umsetzung der freien Isocyanatgruppen der erhaltenen (Poly)carbodiimide mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Aminen, Alkoholen und/oder Alkoxypolyoxyalkylenalkoholen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Stabilisator gegen den hydrolytischen Abbau von Estergruppen enthaltenden Polyadditions- und Polykondensationsprodukten.

EP 0 628 541 A1

BEST AVAILABLE COPY

Gegenstände der Erfindung sind neue Carbodiimide oder oligomere Polycarbodiimide mit endständigen Isocyanat-, Harnstoff- und/oder Urethangruppen der Formel (I)



in der R gleich oder verschieden und ausgewählt ist aus der Gruppe der -NCO-, -NHCONHR<sup>1</sup>-,  
 20 -NHCONR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>- und -NHCOOR<sup>3</sup>-Reste und n eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet, ein Verfahren zu ihrer  
 Herstellung und ihre Verwendung als Stabilisator gegen den hydrolytischen Abbau von Estergruppen  
 enthaltenden Polyadditions- und Polykondensationsprodukten, vorzugsweise von Polyurethanen.

Organische Carbodiimide sind bekannt. Ihre Chemie wird z.B. beschrieben in Chemical Reviews, Vol.  
 53 (1953), Seiten 145 bis 166 und Angewandte Chemie 74 (1962), Seiten 801 bis 806.

25 Monocarbodiimide und oligomere Polycarbodiimide können beispielsweise hergestellt werden durch  
 Einwirkung von basischen Katalysatoren auf sterisch gehinderte Mono- oder Polyisocyanate unter Kohlen-  
 dioxidabspaltung. Als basische Katalysatoren geeignet sind z.B. gemäß GB-A-1 083 410 heterocyclische,  
 Phosphor gebundene enthaltende Verbindungen und nach Angaben der DE-B-1 130 594 (GB-A-851 936)  
 Phospholene und Phospholidine sowie deren Oxide und Sulfide.

30 Beschrieben werden ferner Polycarbodiimide mit endständigen Urethangruppen z.B. in der US-A-2 941  
 983 und DE-B-22 48 751 (US-A-4 076 945). Die Produkte können beispielsweise hergestellt werden durch  
 Carbodiimidisierung von Diisocyanaten mit sterisch gehinderten Isocyanatgruppen und anschließende  
 partielle oder vollständige Urethanisierung der endständigen NCO-Gruppen mit Alkoholen. Bei Verwendung  
 35 von aromatischen Diisocyanaten mit Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität können die Isocyanat-  
 gruppen mit höherer Reaktivität zunächst mit Alkohol partiell oder vollständig in die entsprechenden  
 Urethangruppen übergeführt und danach die verbliebenen Isocyanatgruppen unter Kohlendioxidabspaltung  
 zu Carbodiimidgruppen umgesetzt werden. Oligomere Polycarbodiimide mit einem mittleren Kondensations-  
 grad von 2 bis 30, die erhältlich sind durch Oligokondensation von 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan oder  
 eines 3,3',5,5'-Tetra-C<sub>1</sub>- bis -C<sub>4</sub>-alkyl-4,4'-diisocyanato-diphenylmethans oder von Mischungen dieser gege-  
 40 benenfalls alkylsubstituierten Diisocyanato-diphenylmethane mit weiteren zwei- oder mehrfunktionellen  
 aromatischen Isocyanaten und gewünschtenfalls vollständige oder teilweise Umsetzung der noch freien  
 Isocyanatgruppen der erhaltenen oligomeren Polycarbodiimide mit einem aliphatischen, araliphatischen  
 oder cycloaliphatischen Alkohol oder Amin werden in der DE-A-41 26 359 beschrieben.

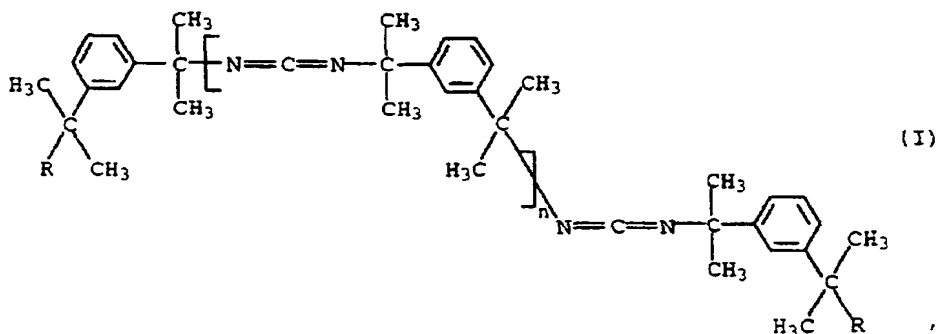
Die Carbodiimide finden vorzugsweise Verwendung als Stabilisatoren gegen die hydrolytische Spaltung  
 45 von Kunststoffen auf Polyesterbasis. Nach Angaben der DE-A-1 494 009 (US-A-3 193 523) eignen sich  
 hierfür insbesondere aromatische und/oder cycloaliphatische Monocarbodiimide, die in 2- und 2'-Stellung  
 substituiert sind, wie z.B. 2,2',6,6'-Tetraisopropyl-diphenylcarbodiimid. Polycarbodiimide mit einem Moleku-  
 largewicht von über 500 und einem Gehalt von mehr als 3 Carbodiimidgruppen werden als Stabilisatoren  
 gegen Einflüsse von Wärme und Feuchtigkeit in estergruppenhaltigen Kunststoffen in der DE-B-1 285 747  
 50 (US-A-3 193 522) beschrieben. Obgleich durch den Zusatz dieser (Poly)carbodiimide als Stabilisatoren eine  
 weitgehende Stabilität Estergruppen haltiger Kunststoffe gegen feuchte Wärme, Wasser und Wasserdampf  
 erzielt werden kann, weisen die Produkte auch Nachteile auf. Nachteilig an den technisch vorzugsweise  
 verwendeten tetra-alkylsubstituierten Monocarbodiimiden, wie z.B. 2,2',6,6'-Tetraisopropylidiphenyl-carbodi-  
 mid, ist ihr relativ hoher Dampfdruck und bedingt durch das niedrige Molekulargewicht ihre Neigung zur  
 55 Migration aus den Polyadditionsprodukten, z.B. thermoplastischen Polyurethanen (TPU), oder Polykonden-  
 sationsprodukten, z.B. Polyterephthalaten. Zur Beseitigung dieses Mangels finden nach Angaben der EP-A-0  
 460 481 (CA-A-2 043 820) substituierte Monocarbodiimide oder oligomere, substituierte Polycarbodiimide  
 mit endständigen Isocyanatgruppen Verwendung, die hergestellt werden aus substituierten Diisocyanaten

und die praktisch weder in der Hitze, z.B. unter den üblichen Verarbeitungsbedingungen, noch bei Raumtemperatur giftige, flüchtige aus den eingesetzten Carbodiimiden stammende Substanzen abspalten. Polycarbodiimide dieser Art besitzen höhere Schmelzpunkte oder sind unschmelzbar und können nur mit einem beträchtlichen apparativen und zeitlichen Aufwand in die Polyurethane und/oder ihre Ausgangsstoffe eingebracht werden. Die Verteilung der Polycarbodiimide in den Estergruppen enthaltenden Kunststoffen ist daher vielfach unzureichend homogen, so daß die Stabilisatorwirksamkeit nicht den Erwartungen entspricht. Durch die Überführung eines Teils der endständigen Isocyanat- in Urethangruppen, z.B. gemäß DE-A-22 48 751 oder US-A-2 941 983, können leichter schmelzende Polycarbodiimidderivate erhalten werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, die vorgenannten Nachteile ganz oder zumindest teilweise zu beseitigen und Hydrolyseschutzmittel zur Verfügung zu stellen, die homogen in den Estergruppen enthaltenden Kunststoffen, vorzugsweise Polyurethanen und insbesondere TPU, löslich sind, ohne daß es hierzu zusätzlicher Homogenisierungsschritte bedarf. Die Hydrolyseschutzmittel sollten insbesondere ein toxikologisch verbessertes Verhalten aufweisen.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden durch die Verwendung von 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol zur Herstellung von Carbodiimiden und/oder oligomeren Polycarbodiimiden mit endständigen Isocyanat-, Harnstoff- und/oder Urethangruppen.

Gegenstand der Erfindung sind somit Carbodiimide und/oder oligomere Polycarbodiimide der Formel (I)



in der  
 R gleich oder verschieden und ausgewählt ist aus der Gruppe der -NCO-, -NHCONHR<sup>1</sup>-, -NHCONR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>- und -NHCOOR<sup>3</sup>-Reste, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest bedeuten und  
 R<sup>3</sup> gleich R<sup>1</sup> oder ein Alkoxyalkoxyalkylenrest ist und  
 n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist.

Gegenstände der Erfindung sind ferner Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen, neuen Carbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide der Formeln (I) und (II) gemäß den Ansprüchen 6 oder 7 und die Verwendung der Carbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide der Formeln (I) und (II) als Stabilisatoren gegen den hydrolytischen Abbau von Estergruppen gebunden enthaltenden Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte gemäß Anspruch 9.

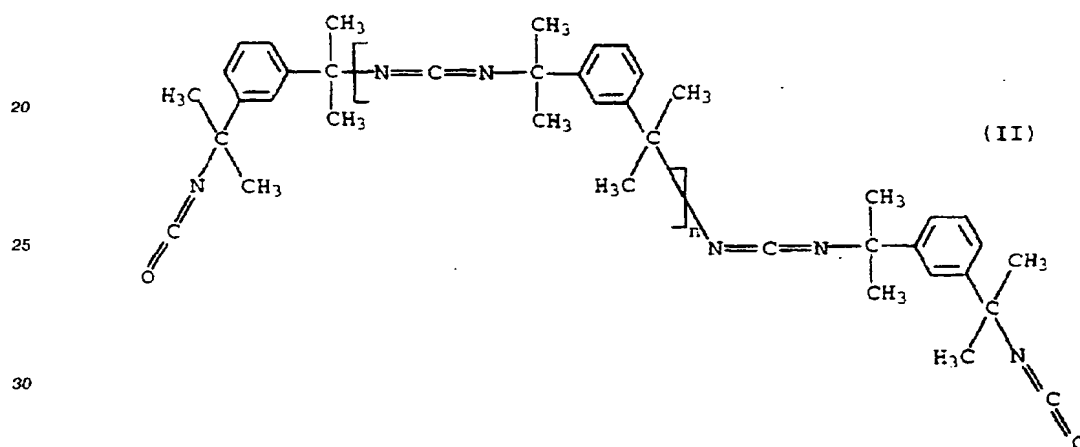
Die erfindungsgemäßen Carbodiimide und oligomeren Polycarbodiimide besitzen an eine Methylengruppe gebundene, sterisch gehinderte Isocyanat-, Harnstoff- und/oder Urethangruppen, zeigen eine mit den technisch genutzten aromatischen Carbodiimiden und aromatischen Polycarbodiimiden zumindest vergleichbare hohe Hydrolyseschutzwirkung bei erhöhter Lichtbeständigkeit und können unter Beachtung der Arbeitsschutzvorschriften problemlos ohne zusätzliche Homogenisierungsschritte wirtschaftlich dosiert und in die Estergruppen enthaltenden Polykondensations- und Polyadditionsprodukte eingebracht werden. Vorteilhaft ist ferner die große Anzahl an wirksamen Carbodiimidgruppen, bezogen auf das Molekulargewicht der (Poly)carbodiimide, ihr geringer Dampfdruck und das vernachlässigbare Migrations- und Ausblühverhalten. Die (Poly)carbodiimide sind mit den Estergruppen enthaltenden Polyadditions- und Polykondensationsprodukten, insbesondere mit Polyesterurethankautschuken, gut verträglich und aufgrund ihres niedrigen Schmelzpunktes auch problemlos mit diesen Materialien in der Schmelze homogen mischbar.

Aus den erfindungsgemäßen Carbodiimiden und oligomeren Polycarbodiimiden entstehen bei der Reaktion mit Carbonsäuren und/oder carboxylgruppenhaltigen Verbindungen araliphatische Isocyanate mit

einer im Vergleich zu aromatischen Isocyanaten geringen Reaktivität. Die gebildeten araliphatischen Isocyanate beeinflussen daher die Kennzahl der Polyadditionsreaktion bei der Urethanbildung praktisch nicht. Folglich sind die Molekulargewichte der gebildeten Polyurethane und damit verbunden ihre mechanischen Eigenschaften konstant und sehr gut reproduzierbar. Vorteilhaft ist ferner, daß die aus den Isocyanaten entstehenden Abbauprodukte keine aromatischen Amingruppen gebunden haben und daher toxikologisch als relativ unproblematisch anzusehen sind.

Neben den monomeren Carbodiimiden finden als oligomere Polycarbodiimide vorteilhafterweise solche mit einem mittleren Kondensationsgrad (Zahlenmittelwert) von 2 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 5 oder Mischungen davon oder Mischungen aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden Verwendung, da diese sich in der Regel besonders gut in die zu stabilisierenden Estergruppen enthaltenden Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte einbringen lassen. Höherkondensierte Polycarbodiimide sind in der Regel feste, hochschmelzende Verbindungen, die mit der Kunststoffmatrix unzureichend verträglich und daher schwieriger mit den Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten homogen mischbar sind.

Die erfindungsgemäßen Carbodiimide und oligomeren Polycarbodiimide der Formel (II)



besitzen noch reaktive Isocyanatgruppen und können daher mit Verbindungen mit NCO-reaktiven Wasserstoffatomen reagieren und auf diese Weise in den Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten chemisch gebunden werden. Zur Verbesserung der Lagerbeständigkeit der (Poly)carbodiimide können die endständigen Isocyanatgruppen beispielsweise mit C-H- oder N-H-reaktiven Verbindungen, wie z.B. Malonester, Acetylaceton, Acetessigester, Phthalimid, Caprolactam oder Benzolsulfonamid ganz oder teilweise verkappt oder durch Umsetzung mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Aminen, Alkoholen oder Polyoxyalkylenalkoholen teilweise oder vollständig abgesättigt und dadurch ihre physikalischen Eigenschaften, z.B. ihre Löslichkeit oder Verträglichkeit, gezielt modifiziert werden.

Zur Absättigung der Isocyanatgruppen der (Poly)carbodiimide können, wie bereits ausgeführt wurde, Amine, Alkohole und Polyoxyalkylenalkohole, verwendet werden. Geeignete Amine, z.B. primäre oder vorzugsweise sekundäre Amine, besitzen vorteilhafterweise 1 bis 12 C-Atome, vorzugsweise 2 bis 8 C-Atome. Beispielfhaft genannt seien Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, Octyl-, Decyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Methylbutyl-, Ethylbutyl- und Ethylhexylamin sowie Cyclohexyl- und Benzylamin. Zur Absättigung der Isocyanatgruppen finden jedoch vorzugsweise Alkohole, z.B. primäre oder sekundäre Alkohole mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 8 C-Atomen und insbesondere Alkoxypolyoxyalkylenalkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, in der Alkoxygruppe und einem Molekulargewicht von 76 bis 2000, vorzugsweise 400 bis 1000 (Zahlenmittel) Verwendung. Als primäre oder sekundäre Alkohole seien beispielhaft genannt: Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sekundär-Butanol, n-Pentanol, technische Pentanolmischungen, n-Hexanol, technische Hexanolgemische, 2-Ethylhexanol, Octanol, 2-Ethylloctanol, Decanol und Dodecanol sowie Cyclohexanol und Benzylalkohol. Als Alkoxypolyoxyalkylenalkohole haben sich beispielsweise Polyoxybutylen-, Polyoxypropylen-, Polyoxypropylen-polyoxyethylen- und vorzugsweise Polyoxyethylenalkohole bewährt, die als endständige Alkoxygruppe, beispielsweise eine Methoxy-, Ethoxy-, n- oder iso-Propoxy- oder n-Butoxygruppe gebunden haben können. Je nach Art der verwendeten Polyoxyalkylenreste können die (Poly)carbodiimide hydrophil, wasserlöslich,

bis hydrophob, fettlöslich, eingestellt werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Carbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide kann das 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol bei erhöhten Temperaturen, z.B. bei Temperaturen von 50 bis 200°C, vorzugsweise von 150 bis 185°C, zweckmäßigerweise in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidabspaltung kondensiert werden. Hierfür geeignete Verfahren werden beispielsweise beschrieben in der GB-A-1 083 410, der DE-B-1 130 594 (GB-A-851 936) und der DE-A-11 56 401 (US-A-3 502 722). Als Katalysatoren vorzüglich bewährt haben sich z.B. Phosphorverbindungen, die vorzugsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Phospholene, Phospholenoxide, Phospholidine und Phospholinoxide. Wenn die Reaktionsmischung den gewünschten Gehalt an NCO-Gruppen, entsprechend einem Kondensationsgrad  $n$  bis 10 besitzt, wird die Polycarbodiimidbildung üblicherweise beendet. Hierzu können die Katalysatoren unter vermindertem Druck abdestilliert oder durch Zusatz eines Desaktivators, wie z.B. Phosphortrichlorid, deaktiviert werden. Die Polycarbodiimidherstellung kann ferner in Abwesenheit oder Gegenwart von unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmitteln durchgeführt werden.

Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen wie z.B. der Reaktionstemperatur, der Katalysatorart und der Katalysatormenge sowie der Reaktionszeit kann der Fachmann in der üblichen Weise den Kondensationsgrad einstellen. Der Verlauf der Reaktion kann am einfachsten durch Bestimmung des NCO-Gehaltes verfolgt werden. Auch andere Parameter wie z.B. Viskositätsanstieg, Farbvertiefung oder CO<sub>2</sub>-Entwicklung kann man für den Ablauf und die Steuerung der Reaktion heranziehen.

Nach beendeter Kondensation können, wie bereits ausgeführt wurde, die freien endständigen Isocyanatgruppen des Carbodiimids und/oder der oligomeren Polycarbodiimide mit C-H- oder N-H-reaktiven Wasserstoffverbindungen blockiert oder mit aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder araliphatischen Aminen, derartigen Alkoholen und/oder Alkoxypolyoxyalkylenalkoholen vollständig oder teilweise abgesättigt werden. Nach einer vorteilhaften Ausführungsform werden zur vollständigen Absättigung der Isocyanatgruppen die aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Amine, Alkohole und/oder Alkoxypolyoxyalkylenalkohole vorzugsweise in einem geringen Überschuß von -OH-, -NH- und/oder -NH<sub>2</sub>-Gruppen zu NCO-Gruppen der (Poly)carbodiimide enthaltenden Reaktionsmischung hinzugefügt, dort ausreagieren gelassen und danach gegebenenfalls die nicht umgesetzte Menge, bevorzugt unter vermindertem Druck abdestilliert.

Nach einer anderen, vorzugsweise angewandten Verfahrensvariante können die erfindungsgemäßen (Poly)carbodiimide mit teilweise oder vollständig abgesättigten Isocyanatgruppen in der Weise hergestellt werden, daß man zunächst bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 23 Gew.-% der Isocyanatgruppen des 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzols mit mindestens einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Amin, Alkohol und/oder Alkoxypolyoxyalkylenalkohol umsetzt und danach die freien Isocyanatgruppen in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidabspaltung ganz oder teilweise zu Carbodiimiden und/oder oligomeren Polycarbodiimiden kondensiert.

Die erfindungsgemäßen Monocarbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide eignen sich hervorragend als Akzeptor für Carboxylverbindungen und finden daher vorzugsweise Verwendung als Stabilisatoren gegen den hydrolytischen Abbau von Estergruppen gebunden enthaltende Polykondensationsprodukte z.B. Polyester, Polyetherester, Polyesteramide und Polycaprolactone, und Polyadditionsprodukte, z.B. Polyurethane, Polyharnstoffe und Polyurethan-Polyharnstoff-Elastomere. Aufgrund der guten Löslichkeit, insbesondere der Monocarbodiimide, in den Aufbaukomponenten zur Herstellung von Polyurethanen und der guten Verträglichkeit, insbesondere der oligomeren Polycarbodiimide, mit den gebildeten Polyurethanen sowie der Reaktivität der NCO-Gruppen enthaltenden (Poly)carbodiimide mit Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen eignen sich die erfindungsgemäßen (Poly)carbodiimide insbesondere als Stabilisatoren gegen den hydrolytischen Abbau von Polyurethanen, vorzugsweise kompakten oder zelligen Polyurethan-Elastomeren und insbesondere TPU.

Die Konzentration der erfindungsgemäßen Monocarbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide in den zu stabilisierenden Estergruppen enthaltenden Polykondensations- oder Polyadditionsprodukte beträgt im allgemeinen 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%. In Einzelfällen kann, je nach der Beanspruchung des Kunststoffs durch Hydrolyse, die Konzentration auch höher sein.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Monocarbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide können nach verschiedenen Methoden in die zu stabilisierende Estergruppen enthaltende Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte eingebracht werden. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen (Poly)carbodiimide mit einer der Aufbaukomponenten zur Herstellung der Polyadditionsprodukte, z.B. den Polyisocyanaten oder/und Polyhydroxylverbindungen zur Herstellung von Polyurethanen gemischt werden oder die (Poly)carbodiimide können der Reaktionsmischung zur Herstellung der Polyurethane zugesetzt werden. Nach einer anderen Verfahrensweise können die erfindungsgemäßen (Poly)carbodiimide der Schmelze der ausreagierten Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte einverleibt werden. Es ist jedoch auch möglich Granulate der Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte mit den erfindungsge-

mäßen (Poly)carbodiimiden zu beschichten und diese bei einer nachfolgenden Herstellung von Formkörpern durch Schmelzextrusion in die Kunststoffmassen einzubringen. Zur Herstellung von Polyurethan-Gießelastomeren und TPU auf Polyester-polyolbasis werden nach einer bevorzugten Ausführungsform zunächst die carboxylgruppenhaltigen Polyester-polyole zur Reduzierung der Säuregehalte mit den erfindungsgemäßen (Poly)carbodiimiden behandelt und danach diese, gegebenenfalls unter Zugabe von weiteren Mengen an (Poly)carbodiimiden, mit Polyisocyanaten, gegebenenfalls in Gegenwart zusätzlicher Hilfsmittel und Additive, zur Reaktion gebracht.

Neben der Wirksamkeit als Stabilisator gegen den hydrolytischen Abbau von Estergruppen enthaltenden Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten oder zur Entsäuerung von Polyesterolen, welche zur Herstellung von polyesterhaltigen Kunststoffen, insbesondere Polyurethankautschuken, verwendet werden können, eignen sich die Monocarbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide z.B. auch zum Abbruch von Veresterungsreaktionen bei der Herstellung von Polyestern, wenn der gewünschte Polykondensationsgrad erreicht ist.

#### 15 Beispiele

##### Beispiel 1

750 Gew.-Teile (3,1 mol) 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanatoethyl)-benzol mit einem NCO-Gehalt von 34,4 Gew.-% wurden in Gegenwart von 1,5 Gew.-Teilen 1-Methyl-2-phospholen-1-oxid lösungsmittelfrei auf 180 °C erhitzt und bei dieser Temperatur unter mäßiger Kohlendioxidentwicklung kondensiert. Nach Erreichen eines NCO-Gehalts der Reaktionsmischung von 5,2 Gew.-%, hierzu war eine Reaktionszeit von ungefähr 22 Stunden erforderlich, wurde der zugesetzte Katalysator und Reste von nicht umgesetztem 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzols bei einer Temperatur von 190 °C und unter einem Druck von 0,2 mbar abdestilliert.

Man erhielt 549 Gew. -Teile einer Mischung aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden mit einem NCO-Gehalt von 4,5 Gew.-%, einem Gehalt an -N=C=N-Gruppen von 141 mg/g, einem Schmelzpunkt < 30 °C und einer Jodfarbzahl von 4,0, gemessen nach DIN 6162.

Die Struktur der Isocyanatgruppen aufweisenden Mischung aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden wurde durch <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektrum nachgewiesen.

##### Beispiel 2

750 Gew.-Teile (3,1 mol) 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanatoethyl)-benzol mit einem NCO-Gehalt von 34,4 Gew.-% wurden in Gegenwart von 1,5 Gew.-Teilen 1-Methyl-2-phospholen-1-oxid lösungsmittelfrei auf 180 °C erhitzt und bei dieser Temperatur unter Kohlendioxidentwicklung kondensiert. Nach Erreichen eines NCO-Gehalts von 5 Gew.-%, hierzu war eine Reaktionszeit von ungefähr 23 Stunden erforderlich, wurden unter Rühren 495 Gew. -Teile eines Methoxypolyoxyethylenalkohols mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittelwert) von 520 g/mol hinzugefügt.

Bei Einhaltung der Reaktionstemperatur von 180 °C wurden die endständigen NCO-Gruppen in einem Zeitraum von 30 Minuten in Urethangruppen übergeführt.

Danach wurden das als Katalysator zugesetzte 1-Methyl-2-phospholen-1-oxid und Reste von nicht umgesetztem 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol bei einer Temperatur von 190 °C und unter einem Druck von 0,5 mbar abdestilliert.

Man erhielt 1049 Gew.-Teile einer NCO-Gruppen freien Mischung aus endständige Methoxypolyoxyethylen-Urethangruppen aufweisenden Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden, die einen Gehalt an -N=C=N-Gruppen von 76 mg/g, eine Viskosität, gemessen bei 25 °C nach Ubbelohde von 15620 mPa·s und eine Jodfarbzahl, gemessen verdünnt mit Monochlorbenzol im Volumenverhältnis von 1:5, von 3,8 besaß. Die Mischung war in Wasser wenig löslich.

Die Struktur der Urethangruppen aufweisenden Mischung aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden wurde durch <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektrum nachgewiesen.

##### Beispiel 3

Man verfuhr analog den Angaben des Beispiels 2, kondensierte das 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanatoethyl)-benzol jedoch bis auf einen NCO-Gehalt von 9,3 Gew.-%.

Die NCO-Gruppen enthaltende Mischung aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden wurde danach durch Umsetzung mit 957 Gew.-Teilen eines Methoxypolyoxyethylenalkohols mit einem durchschnittlichen

Molekulargewicht von 520 (Zahlenmittelwert) analog den Angaben des Beispiels 2 urethanisiert und destilliert.

Man erhielt 1576 Gew.-Teile einer NCO-Gruppen freien Mischung aus endständige Methoxypolyoxyethylen-Urethangruppen aufweisenden Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden, die einen Gehalt an -N=C=N-Gruppen von 50 mg/g, eine Viskosität, gemessen bei 25 °C nach Ubbelohde von 1950 mPa·s und eine Jodfarbzahl, gemessen verdünnt mit Monochlorbenzol im Volumenverhältnis 1:5 von 2,4 besaß. Die Mischung war in Wasser von 23 °C sehr gut löslich.

Die Struktur der Urethangruppen aufweisenden Mischung aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden wurde durch <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektrum nachgewiesen.

#### Beispiel 4

Man verfuhr analog den Angaben des Beispiels 2, kondensierte das 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanatoethyl)-benzol jedoch bis auf einen NCO-Gehalt von 7,9 Gew.-%.

Die NCO-Gruppen enthaltende Mischung aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden wurde danach zur teilweisen Umsetzung der NCO-Gruppen mit 183 Gew.-Teilen 2-Ethylhexanol-1 analog den Angaben des Beispiels 2 urethanisiert und destilliert.

Die erhaltene Mischung von 843 Gew.-Teilen aus endständige 2-Ethylhexyl-Urethangruppen aufweisenden Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden hatte noch einen NCO-Gehalt von 1,8 % und besaß einen Gehalt an -N=C=N-Gruppen von 94 mg/g, einen Schmelzpunkt < 30 °C und eine Jodfarbzahl, gemessen verdünnt mit Monochlorbenzol im Volumenverhältnis 1:5, von 1,5.

Die Struktur der Urethangruppen aufweisenden Mischung aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden wurde durch <sup>1</sup>H-NMR und IR-Spektrum nachgewiesen.

Herstellung von mit den erfindungsgemäßen Mischungen aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden stabilisierten thermoplastischen Polyurethanen

Aus einem thermoplastischen Polyurethan-Granulat, das durch Umsetzung von 440 g (1,76 mol) 4,4'-Diphenylurethan-diisocyanat, 1000 g (0,5 mol) 1,4-Butandiol-1,6-Hexandiol-Polyadipat und 113 g (1,26 mol) 1,4-Butandiol

hergestellt wurde und als Hydrolysestabilisator Carbodiimide und/oder oligomere Polycarbodiimide enthielt, wurden mit Hilfe des Spritzgußverfahrens Prüfkörper hergestellt.

An den Prüfkörpern wurde unmittelbar nach ihrer Herstellung und nach einer 21tägigen Lagerung bei 80 °C in Wasser die Zugfestigkeit nach DIN 53 504 und die Bruchdehnung nach DIN 53 504 gemessen.

Die verwendeten Carbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide, ihre Mengen und die gemessenen mechanischen Eigenschaften sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

Ver- gleichs- beispiel	Carbodiimid und/oder oligomere Polycarbodiimide hergestellt		Zugfestigkeit nach		Bruchdehnung nach	
	Art	Menge [Gew.-%, bezogen auf TPÜ]	0 [MPa]	21 Tagen [MPa]	0 [%]	21 Tagen [%]
I	-	-	51	2	590	75
II	aus 2,6-Diisopropyl-phenyl-iso- cyanat	0,65	59	37	620	680
III	aus Triisopropyl-phenyl-isocya- nat	0,65	54	40	610	700
Beispiel						
5	nach Beispiel 1	0,65	60	39	630	780
6	nach Beispiel 1	1,00	60	38	670	750
7	nach Beispiel 1	1,30	57	35	670	750
8	nach Beispiel 2	0,65	52	36	580	520
9	nach Beispiel 4	0,65	56	37	560	530

## Patentansprüche

1. Carbodiimide und/oder oligomere Polycarbodiimide der Formel (I)



gruppen unter Kohlendioxidabspaltung.

5. Carbodiimide und/oder oligomere Polycarbodiimide der Formel (II), erhältlich durch Kondensation unter Kohlendioxidabspaltung von 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol.
6. Verfahren zur Herstellung von Carbodiimiden und/oder oligomeren Polycarbodiimiden der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) 1,3-Bis-(1-methyl-isocyanato-ethyl)-benzol in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidabspaltung kondensiert, anschließend gegebenenfalls die freien endständigen Isocyanatgruppen der erhaltenen (Poly)carbodiimide teilweise oder vollständig mit mindestens einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Amin, Alkohol und/oder Alkoxypolyoxyalkylenalkohol umsetzt und danach die Katalysatoren abtrennt oder deaktiviert  
oder
  - b) bis zu 50 % der Isocyanatgruppen des 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzols mit mindestens einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Amin, Alkohol und/oder Alkoxypolyoxyalkylenalkohol umsetzt, anschließend die freien Isocyanatgruppen in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidabspaltung ganz oder teilweise kondensiert und danach die Katalysatoren abtrennt oder deaktiviert.
7. Verfahren zur Herstellung eines Carbodiimids und/oder von oligomeren Polycarbodiimiden der Formel (II), dadurch gekennzeichnet, daß man 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidabspaltung kondensiert und danach die Katalysatoren abtrennt oder deaktiviert.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator zur Kondensation mindestens eine Phosphorverbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Phospholene, Phospholenoxide, Phospholidine und Phospholidinoxide verwendet.
9. Verwendung von Carbodiimiden und/oder oligomeren Polycarbodiimiden der Formel (I) als Stabilisator gegen den hydrolytischen Abbau von Estergruppen gebunden enthaltenen Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten.
10. Verwendung von Carbodiimiden und/oder oligomeren Polycarbodiimiden der Formel (I) als Stabilisator gegen den hydrolytischen Abbau von Polyurethanen.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 10 8216

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (In I.C.L.S.)
D,A	EP-A-0 460 481 (BAYER AG) * Anspruch 1 *	9	C07C267/00 C07C275/40 C07C271/20
D,A	US-A-2 941 983 (K.C. SMELTZ) * Anspruch 1; Beispiel 7 *	1,6	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 5, no. 195 (C-83) (867) 11. Dezember 1981 & JP-A-56 118 053 (SHOWA DENKO K.K.) 16. September 1981 * Zusammenfassung *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (In I.C.L.S.)
			C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchant BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 15. September 1994	Prüfer Kapteyn, H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patenzdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, abweichendes Dokument	

EPO FORM 1501 (01.87) (Pat.CM)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**